

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-295220

(43) 公開日 平成7年(1995)11月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/038	5 0 5			
C 0 8 K 5/42	K B U			
G 0 3 F 7/004	5 0 3			
7/031				

H 0 1 L 21/ 30 5 0 2 R
 審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-115531 (22) 出願日 平成6年(1994)5月27日 (31) 優先権主張番号 特願平5-131986 (32) 優先日 平5(1993)6月2日 (33) 優先権主張国 日本 (J P) (31) 優先権主張番号 特願平6-33660 (32) 優先日 平6(1994)3月3日 (33) 優先権主張国 日本 (J P)	(71) 出願人 000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 (72) 発明者 中野 由子 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住 友化学工業株式会社内 (72) 発明者 竹山 尚幹 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住 友化学工業株式会社内 (72) 発明者 植田 裕治 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住 友化学工業株式会社内 (74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名) 最終頁に続く
--	--

(54) 【発明の名称】 フォトレジスト組成物

(57) 【要約】

【目的】 遠紫外線 (エキシマーレーザー等を含む) を光源として用いる露光領域において、感度及び解像度等の諸性能に優れたネガ型及びポジ型フォトレジスト組成物を提供する。

【構成】 (A) 部分的にアルキルエーテル化されたポリビニルフェノール及び部分的にアルキルエーテル化された水素添加ポリビニルフェノールからなる群から選択される少なくとも1種を含有するアルカリ可溶性樹脂、(B) N-ヒドロキシミド化合物のスルホン酸エステル of 少なくとも1種を含有する光酸発生剤並びに (C) 架橋剤を含むネガ型フォトレジスト組成物、さらに、上記 (A) のアルカリ可溶性樹脂、上記 (B) の光酸発生剤並びに (D) 溶解阻止剤を含むポジ型フォトレジスト組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 部分的にアルキルエーテル化されたポリビニルフェノール及び部分的にアルキルエーテル化された水素添加ポリビニルフェノールからなる群から選択される少なくとも1種を含有するアルカリ可溶性樹脂、(B) N-ヒドロキシミド化合物のスルホン酸エステルの少なくとも1種を含有する光酸発生剤、並びに、(C) 架橋剤を含むことを特徴とするネガ型フォトレジスト組成物。

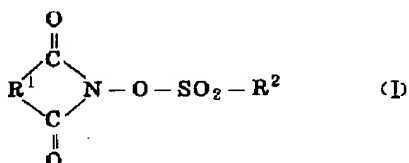
【請求項2】(A) 部分的にアルキルエーテル化されたポリビニルフェノール及び部分的にアルキルエーテル化された水素添加ポリビニルフェノールからなる群から選択される少なくとも1種を含有するアルカリ可溶性樹脂、(B) N-ヒドロキシミド化合物のスルホン酸エステルの少なくとも1種を含有する光酸発生剤、並びに、(D) 溶解阻止剤を含むことを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項3】部分的にアルキルエーテル化されたポリビニルフェノールが部分的にアルキルエーテル化されたポリ(p-ビニルフェノール)であって、且つ、アルキルエーテル化率が10~35モル%である、請求項1又は2に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項4】部分的にアルキルエーテル化された水素添加ポリビニルフェノールのアルキルエーテル化率が5~30モル%である、請求項1又は2に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項5】N-ヒドロキシミド化合物のスルホン酸エステルが一般式(I)

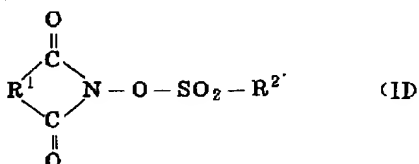
【化1】



(式中、R¹ は置換されていてもよいアリーレン、アルキレンもしくはアルケニレン基を表わし、R² は置換されていてもよいアルキルもしくはアリール基を表わす。)で示されるエステルである請求項1~4のいずれかに記載のフォトレジスト組成物。

【請求項6】一般式(I)で示されるエステルが一般式(II)

【化2】



(式中、R¹ は置換されていてもよいアリーレン、アル

2

キレンもしくはアルケニレン基を表わし、R^{2'} は置換されていてもよいアルキルもしくはアリール基を表わすが、R^{2'} が置換基を有するアルキルもしくはアリール基である場合には該置換基がフッ素であることはない。)で示されるものである請求項5に記載のフォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は遠紫外線(エキシマレーザー等を含む)リソグラフィー等に適したフォトレジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、集積回路の高集積化に伴ってサブミクロンのパターン形成が要求されている。特に、エキシマレーザーリソグラフィーは、64及び256M DRAMの製造を可能とならしめ、注目されている。このような光源の変更に伴い、レジストには従来の耐熱性、残膜率、プロファイル等の諸性能に加えて新たに次のような性能が要求される。

イ) 上記光源に対し、高感度であること。

ロ) 高解像度であること。

このような事情に鑑み、酸触媒と化学増幅効果を利用した所謂、化学増幅型レジストが提案されている。このレジストの作用は光照射することにより、光酸発生剤から発生した酸を触媒とする反応によって、露光部と非露光部の現像液に対する溶解性を変化させるものであり、これによってポジ型またはネガ型のフォトレジストが得られる。

【0003】化学増幅型レジスト用の樹脂としては、従来、ポリビニルフェノールが多く用いられてきた。しかしながら、ポリビニルフェノールではアルカリ現像液への溶解度が高すぎるので、感度や解像度が不十分であるという問題点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は耐熱性、残膜率、塗布性及びプロファイル等の諸性能を維持したまま、感度及び解像度にも優れた化学増幅ネガ型及び化学増幅ポジ型フォトレジスト組成物を提供する。

【0005】

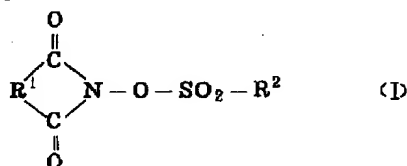
【課題を解決するための手段】本発明は、(A) 部分的にアルキルエーテル化されたポリビニルフェノール(以下、樹脂A₁という)及び部分的にアルキルエーテル化された水素添加ポリビニルフェノール(以下、樹脂A₂という)からなる群から選択される少なくとも1種を含有するアルカリ可溶性樹脂、(B) N-ヒドロキシミド化合物のスルホン酸エステルの少なくとも1種を含有する光酸発生剤並びに(C) 架橋剤を含むことを特徴とするネガ型フォトレジスト組成物であり、さらに、上記(A)のアルカリ可溶性樹脂、上記(B)の光酸発生剤並びに(D) 溶解阻止剤を含むことを特徴とするポジ型フォトレジスト

組成物である。

【0006】N-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステルとしては、例えば一般式(I)

【0007】

【化3】



【0008】(式中、 R^1 は置換されていてもよいアリーレン、アルキレンもしくはアルケニレン基を表わし、 R^2 は置換されていてもよいアルキルもしくはアリール基を表わす。)で示されるエステル等が挙げられる。

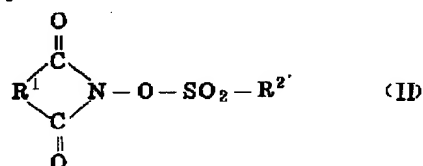
【0009】 R^1 で表わされるアリーレン基としては単環または2環のものが挙げられ、好ましくはフェニレンもしくはナフチレン等が挙げられる。アリーレン基の好ましい置換基としてはハロゲン原子、ニトロ基もしくはアセチルアミノ基等が挙げられる。同じくアルキレン基としては直鎖または分岐状のものが挙げられ、好ましくは炭素数1~6のものが挙げられる。特に好ましくはエチレンもしくはプロピレン基等が挙げられる。アルキレン基の好ましい置換基としてはハロゲン原子、低級アルコキシ基もしくは単環のアリール基等が挙げられる。同じくアルケニレン基としては炭素数2~6のものが挙げられ、好ましくはビニリデン基等が挙げられる。アルケニレン基の好ましい置換基としては単環のアリール基等

が挙げられる。

【0010】 R^2 で表わされるアルキル基としては直鎖、分岐または環状のものが挙げられ、好ましくは直鎖状の炭素数1~8のものが挙げられる。アルキル基の好ましい置換基としては低級アルコキシ基等が挙げられる。同じくアリール基としては単環または2環のものが挙げられ、好ましくは単環のものが挙げられる。好適な一般式(I)で示されるエステルとしては、一般式(I)

10 【0011】

【化4】



【0012】(式中、 R^1 は置換されていてもよいアリーレン、アルキレンもしくはアルケニレン基を表わし、 $\text{R}^{2'}$ は置換されていてもよいアルキルもしくはアリール基を表わすが、 $\text{R}^{2'}$ が置換基を有するアルキルもしくはアリール基である場合には該置換基がフッ素であることはない。)で示されるものが挙げられる。N-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステルの具体例としては、

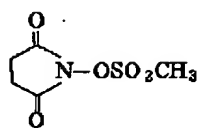
【0013】

【化5】

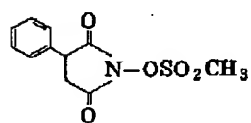
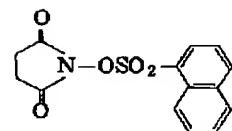
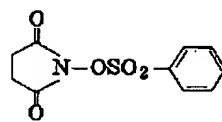
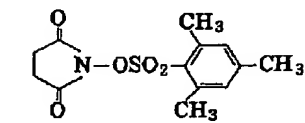
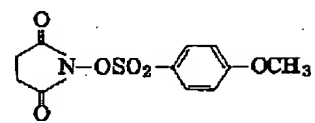
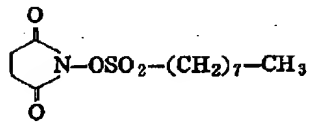
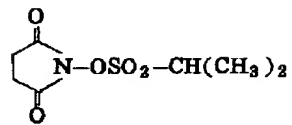
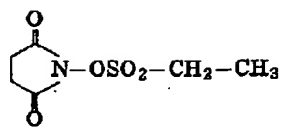
(4)

特開平7-295220

5



6

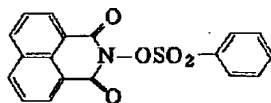
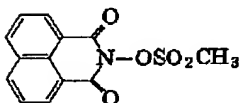
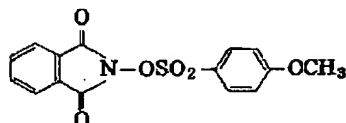
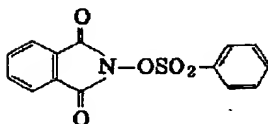
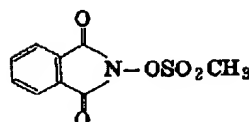
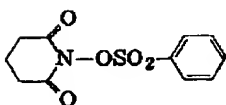
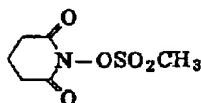
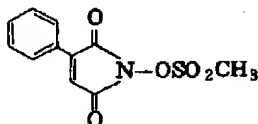
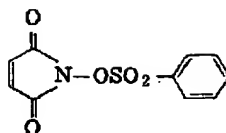
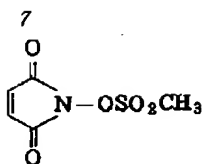


[0014]

【化6】

(5)

8

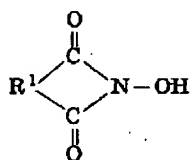


【0015】等が挙げられる。

【0016】一般式(I)で示されるエステルは、例えばG.F. Jaubert著, Ber., 28, 360(1895)、D.E. Amesら著, J. Chem. Soc., 3518 (1955) 又は M.A. Stolbergら著, J. Amer. Chem. Soc., 79 2615 (1957)等に記載の方法により製造される一般式(III)

【0017】

【化7】



(III)

【0018】(式中、 R^1 は前記と同じ意味を有する。)で示される環状N-ヒドロキシイミド化合物と、式 $\text{R}^2-\text{SO}_2\text{Cl}$ (式中、 R^2 は前記と同じ意味を有する。)で示されるスルホン酸クロリドとを、塩基性条件下に、例えば、L. Bauerら著, J. Org. Chem., 24, 1293 (1959)等に記載の方法に従い製造することができる。

【0019】一般式(I)で示されるエステルは単独で、または2種以上混合して用いられる。

【0020】樹脂 A_1 としては部分的にアルキルエーテル

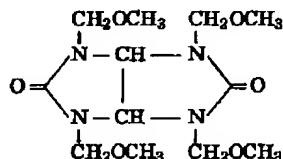
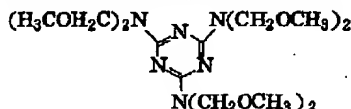
化されたポリ(p-ビニルフェノール)であって、且つアルキルエーテル化率が10~35モル%であるものが好ましく、又、樹脂 A_2 としてはアルキルエーテル化率が5~30モル%であるものが好ましい。樹脂 A_1 及び樹脂 A_2 の混合割合は適宜設定される。さらに、前記樹脂 A_1 及び樹脂 A_2 以外のアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、ビニルフェノール樹脂、イソプロペニルフェノール樹脂、ビニルフェノールとスチレンとの共重合体(共重合体中のビニルフェノールの割合は50モル%以上が好ましい)、イソプロペニルフェノールとスチレンとの共重合体(共重合体中のイソプロペニルフェノールの割合は50モル%以上が好ましい)、部分的にt-ブトキシカルボニルオキシ化されたポリビニルフェノール、或いは水素添加ポリビニルフェノール等が挙げられる。これらのアルカリ可溶性樹脂の樹脂 A_1 及び/又は樹脂 A_2 に対する混合割合は、本発明の効果を損なわない範囲において適宜設定される。

【0021】アルキルエーテルとしては直鎖又は分岐状のものが挙げられ、好ましくは炭素数1~4のものが挙げられる。特に好ましくはメチルエーテルもしくはエチルエーテルが挙げられる。特に好ましいアルキルエーテル化率は、前記樹脂 A_1 では15~22モル%であり、前記樹脂 A_2 では8~20モル%である。

【0022】樹脂 A_1 はポリビニルフェノールとハロゲン

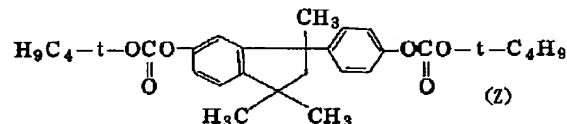
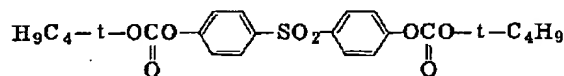
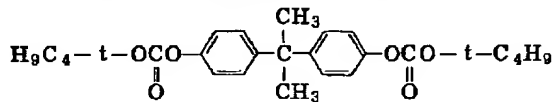
化アルキルとを、例えばG. N. Vyasら著、Org. Syntheses Coll. Vol. IV, 836(1963)等に記載の方法で反応させることにより製造することができる。又、樹脂A₂は例えば水素添加ポリビニルフェノールとハロゲン化アルキルとを、上記のG. N. Vyasらの方法により製造することができる。水素添加ポリビニルフェノールはポリビニルフェノールを常法に従って水素添加することにより製造することができる。

【0023】アルカリ可溶性樹脂の分子量としてはGP*



【0026】等が挙げられる。メチロール基もしくはメチロールエーテル基を含む架橋剤は単独で、或いは2種以上混合して用いられる。

【0027】溶解阻止剤としては、例えば特願平4-90771号に記載のt-ブトキシカルボニルオキシ基で置換※



【0029】等が挙げられる。これらの溶解阻止剤は単独で、或いは2種以上混合して用いられる。

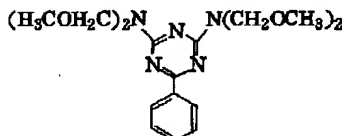
【0030】ネガ型フォトレジスト組成物における好ましい組成比はアルカリ可溶性樹脂50~95重量%、架橋剤1~30重量%、光酸発生剤1~20重量%である。また、ポジ型フォトレジスト組成物における好ましい組成比はアルカリ可溶性樹脂20~90重量%、溶解阻止剤5~50重量%、光酸発生剤0.1~20重量%である。ネガ型またはポジ型フォトレジスト組成物いずれ

*C法により求めたポリスチレン換算重量平均分子量が1000~10000のものが、好ましくは1500~8000のものが、特に好ましくは2000~5000のものが、各々挙げられる。

【0024】架橋剤としては、例えば特願平4-15009号に記載のメチロール基もしくはメチロールエーテル基を含むものが挙げられる。好ましくは、例えば

【0025】

【化8】



※されたベンゼン環を有する化合物、及び特願平4-90770号に記載の炭酸エステル環状化合物等が挙げられる。

好ましくは、例えば

【0028】

【化9】

においても、必要に応じて、増感剤、染料、接着性改良剤等の当該技術分野で慣用されている各種の添加物を加えてもよい。

【0031】通常、フォトレジスト液は上記ネガ型またはポジ型フォトレジスト組成物を全混合物中、10~50重量%の割合になるように、溶剤に混合して調製される。この場合に用いる溶剤としては、例えばエチルセロソルブアセート、メチルセロソルブアセート、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ、プロピレングリコー

ルモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、乳酸エチル、酢酸ブチル、ヒルビン酸エチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン又はキシレン等があげられる。上記溶剤は、単独で又は2種類以上併用して用いられる。

【0032】

【発明の効果】本発明のネガ型及びポジ型フォトリソスト組成物は耐熱性、残膜率、塗布性及びプロファイル等の諸性能に優れているばかりでなく、遠紫外線（エキシマーレーザーを含む）光源における露光領域において高感度及び高解像度を有している。特に、アルカリ可溶性樹脂が樹脂A₂である場合には、微小な現像残さ（スカム）も無い。従って、上記光源によるリソグラフィにおいて解像度及びコントラストを著しく向上でき、高精度の微細なフォトリソストパターンを形成することができる。

【0033】

【実施例】実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。尚、実施例中、特に記載の無い場合は部数は重量部を示す。

【0034】参考例1

ポリビニルフェノール〔リンカーM（丸善石油化学製）；重量平均分子量4150〕10.0gをアセトン中に溶解後、炭酸カリウム12.0g及び沃化エチル3.38gを加えて6時間加熱還流した。反応混合物を水600ml及び酢酸エチル350mlの混合液中に注ぎ、塩酸を添加して酸性にした後、蒸留、抽出した。洗液が中性を示すまで有機層を洗浄後、溶媒を減圧下に留去した。残さを25mlのメタノールに溶解後、水1.3Lに注いだ。沈澱物を濾過、乾燥し、部分的にエチルエーテル化されたポリビニルフェノール（エチルエーテル化率18.8%）を得た。

【0035】参考例2~4

沃化エチルの使用量を各々3.84g、3.90g及び2.96gに変える以外は参考例1と同様にして、エチルエーテル化率がそれぞれ20.3%、21.8%及び16.7%の部分的にエチルエーテル化されたポリビニルフェノールを得た。

【0036】実施例1

参考例1で得た部分的にエチルエーテル化されたポリビニルフェノール13.5部、ヘキサメチロールメラミンヘキサメチルエーテル（架橋剤）1.0部及びN-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル（光酸発生剤）1.0部をジエチレングリコールジメチルエーテル48部に溶解した。この溶液を孔径0.1μmのテフロン製フィルターで濾過してレジスト液を調製した。これを常法により洗浄したシリコンウエハーにスピンコーターを用いて0.7μm厚に塗布した。次いでシリコンウエハーを

ホットプレート上で100℃・1分プリベークした。次に、プリベーク後の塗膜をパターンを有するクロウマスクを通して、248nmの露光波長を有するKrFエキシマーレーザーステップパー（ニコン社製、NSR-1755 EX8A NA=0.45）を用いて露光を行った。露光後、ウエハーをホットプレート上で100℃・1分加熱し、露光部の架橋反応を行った。これをテトラメチルアンモニウムハイドロオキシドの2.38重量%水溶液で現像してネガ型パターンを得た。形成されたパターンを電子顕微鏡で観察した結果、42mJ/cm²（248nm）の露光量で0.25μmの微細パターンをプロファイル良く解像し、且つ、非露光部のウエハー上にスカムが無かった。

【0037】実施例2

アルカリ可溶性樹脂として参考例2で得た部分的にエチルエーテル化されたポリビニルフェノールを用いる以外は、実施例1と同様にしてネガ型パターンを得た。形成されたパターンを電子顕微鏡で観察した結果、25mJ/cm²（248nm）の露光量で0.25μmの微細パターンを解像することが判明した。

【0038】実施例3

アルカリ可溶性樹脂として参考例3で得た部分的にエチルエーテル化されたポリビニルフェノールを用いる以外は、実施例1と同様にしてネガ型パターンを得た。形成されたパターンを電子顕微鏡で観察した結果、20mJ/cm²（248nm）の露光量で0.25μmの微細パターンを解像することが判明した。

【0039】実施例4

アルカリ可溶性樹脂として参考例4で得た部分的にエチルエーテル化されたポリビニルフェノールを用いる以外は、実施例1と同様にしてネガ型パターンを得た。形成されたパターンを電子顕微鏡で観察した結果、29mJ/cm²（248nm）の露光量で0.25μmの微細パターンを解像することが判明した。

【0040】実施例5

アルカリ可溶性樹脂として参考例2で得た部分的にエチルエーテル化されたポリビニルフェノール8.1部及びビニルフェノールとスチレンとの共重合体〔リンカーCST-70（丸善石油化学製）；重量平均分子量1720、ビニルフェノールとスチレンとのモル比=70:30〕5.4部の混合物を用いる以外は、実施例1と同様にしてネガ型パターンを得た。形成されたパターンを電子顕微鏡で観察した結果、27mJ/cm²（248nm）の露光量で0.25μmの微細パターンを解像することが判明した。

【0041】比較例1

アルカリ可溶性樹脂としてポリビニルフェノール13.5部を用いる以外は、実施例1と同様にしてレジスト液を調製した。これを常法により洗浄したシリコンウエハーにスピンコーターを用いて0.7μm厚に塗布した。次いでシリコンウエハーをオープン中、100℃・1分プリベークした。次に、プリベーク後の塗膜をパターンを有する

13

クロムマスクを通して、248 nmの露光波長を有するKrFエキシマレーザーステッパ（ニコン社製、NSR-1755 EX8A NA=0.45）を用いて露光を行った。露光後、ウエハーをホットプレート上で105℃・1分加熱し、露光部の架橋反応を行った。これをテトラメチルアンモニウムハイドロオキシサイドの2.0重量%水溶液で現像してネガ型パターンを得た。形成されたパターンを電子顕微鏡で観察した結果、50mJ/cm²（248 nm）の露光量で0.35μmのパターンしか解像することができなかった。

【0042】参考例5

水素添加ポリビニルフェノール（リンカーPHM-C（丸善石油化学製）；重量平均分子量5400）10.0gをアセトン中に溶解後、炭酸カリウム12.0g及び沃化エチル1.95gを加えて6時間加熱還流した。反応混合物を濾過後、濾液をpH3の酢酸水溶液2000mlに注ぎ、沈殿した樹脂を濾取後、乾燥した。乾燥後の樹脂を20%濃度になるようにアセトンに溶解し、このアセトン溶液とヘキサンとを混合（重量比で2：1）して室温で1時間攪拌後、放置した。アセトン層を分取後、イオン交換水2000mlに注ぎ、沈殿した樹脂を濾取後、乾燥して部分的にエチルエーテル化された水素添加ポリビニルフェノール（エチルエーテル化率15%）を得た。

【0043】参考例6

沃化エチル量を1.56gに変える以外は参考例5と同様にして部分的にエチルエーテル化された水素添加ポリビニルフェノール（エチルエーテル化率12%）を得た。

【0044】実施例6

参考例5で得た部分的にエチルエーテル化された水素添加ポリビニルフェノール13.5部、ヘキサメチロールメラミンヘキサメチルエーテル（架橋剤）1.0部及びN-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル（光酸発生剤）1.0部をジエチレングリコールジメチルエーテル48部に溶解した。この溶液を孔径0.1μmのテフロン製フィルターで濾過してレジスト液を調製した。これを常法により洗浄したシリコンウエハーにスピンコーターを用いて0.7μm厚に塗布した。次いでシリコンウエハーをホットプレート上、100℃・1分ブリベークした。次に、ブリベーク後の塗膜をパターンを有するクロムマスクを通して、248 nmの露光波長を有するKrFエキシマレーザーステッパ（ニコン社製、NSR-1755 EX8A NA=0.45）を用いて露光を行った。露光後、ウエハーをホットプレート上で100℃・1分加熱し、露光部の架橋反応を行った。これをテトラメチルアンモニウムハイドロオキシサイドの2.38重量%水溶液で現像してネガ型パターンを得た。形成されたパターンを電子顕微鏡で観察した結果、25mJ/cm²（248 nm）の露光量で0.25μmの微細パターンをプロファイル良く解像し、且つ、非露光部のウエハー上にスカムが無かった。

【0045】実施例7

参考例5で得た部分的にエチルエーテル化された水素添

14

加ポリビニルフェノール6.75部、部分的にエチルエーテル化されたポリビニルフェノール（エチルエーテル化率22%）6.75部、ヘキサメチロールメラミンヘキサメチルエーテル1.0部及びN-ヒドロキシスクシンイミドエタンスルホン酸エステル0.75部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート60部に溶解した。以後、露光後のウエハーの加熱温度を110℃に変える以外は実施例6と同様にしてネガ型パターンを得た。形成されたパターンを電子顕微鏡で観察した結果、13mJ/cm²（248 nm）の露光量で0.25μmの微細パターンをプロファイル良く解像し、且つ、非露光部のウエハー上にスカムが無かった。

【0046】実施例8

参考例6で得た部分的にエチルエーテル化された水素添加ポリビニルフェノール10.8部、部分的にエチルエーテル化されたポリビニルフェノール（エチルエーテル化率22%）2.7部、ヘキサメチロールメラミンヘキサメチルエーテル1.0部及びN-ヒドロキシスクシンイミドエタンスルホン酸エステル0.75部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート60部に溶解した。以後、実施例7と同様にしてネガ型パターンを得た。形成されたパターンを電子顕微鏡で観察した結果、20mJ/cm²（248 nm）の露光量で0.25μmの微細パターンをプロファイル良く解像し、且つ、非露光部のウエハー上にスカムが無かった。

【0047】実施例9

参考例1で得た部分的にエチルエーテル化されたポリビニルフェノール9.45部、部分的にt-ブトキシカルボニルオキシ化されたポリビニルフェノール（遊離水酸基72モル%）4.05部、前記式(2)で示される溶解阻止剤1.62部及びN-ヒドロキシスクシンイミドプロパンスルホン酸エステル（光酸発生剤）2.0部をジエチレングリコールジメチルエーテル50部に溶解した。この溶液を孔径0.1μmのテフロン製フィルターで濾過してレジスト液を調製した。これを常法により洗浄したシリコンウエハーにスピンコーターを用いて0.7μm厚に塗布した。次いでシリコンウエハーをホットプレート上で100℃・1分ブリベークした。次に、ブリベーク後の塗膜をパターンを有するクロムマスクを通して、248 nmの露光波長を有するKrFエキシマレーザーステッパ（ニコン社製、NSR-1755 EX8A NA=0.45）を用いて露光を行った。露光後、ウエハーをホットプレート上で80℃・90秒加熱し、露光部の脱保護基反応を行った。これをテトラメチルアンモニウムハイドロオキシサイドの2.38重量%水溶液で現像してポジ型パターンを得た。形成されたパターンを電子顕微鏡で観察した結果、136 mJ/cm²（248 nm）の露光量で0.25μmの微細パターンをプロファイル良く解像し、且つ、露光部のウエハー上にスカムが無かった。尚、部分的にt-ブトキシカルボニルオキシ化されたポリビニルフェノールは親水性エーテル系溶媒中

(9)

特開平7-295220

15

で炭酸カリウム及びクラウンエーテルの存在下にジ-
ーブチルジカーボネートとポリビニルフェノールとを反

16

応させて製造した。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 F 7/039

5 0 1

H 0 1 L 21/027

(72)発明者 楠本 武宏

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住
友化学工業株式会社内

(72)発明者 岡 裕美

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住
友化学工業株式会社内